

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-167631  
(P2001-167631A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

|  |               |                                   |   |
|--|---------------|-----------------------------------|---|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup><br>H 01 B 1/22<br>H 01 G 4/12 | 識別記号<br>3 6 1 | F I<br>H 01 B 1/22<br>H 01 G 4/12 | テマコト*(参考)<br>A 5 E 0 0 1<br>3 6 1 5 G 3 0 1 |
|--|---------------|-----------------------------------|---|

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 5 頁)

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| (21)出願番号<br>特願平11-347053         | (71)出願人<br>住友金属鉱山株式会社<br>東京都港区新橋5丁目11番3号  |
| (22)出願日<br>平成11年12月7日(1999.12.7) | (72)発明者<br>車 声雷<br>東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属<br>鉱山株式会社電子事業本部内   |
|                                  | (74)代理人<br>100083910<br>弁理士 山本 正緒   |
|                                  | Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AC10 AE00 AE02<br>AE03 AH01 AH08 AJ01<br>5G301 DA02 DA03 DA04 DA05 DA06<br>DA07 DA09 DA10 DA12 DA14<br>DA42 DD01 DE01 DE03 |

(54)【発明の名称】 超微粒子導体ペーストとその製造方法、これを用いた導体膜及び積層セラミック電子部品

(57)【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサやセラミック多層基板に必要な薄い導体膜の形成に好適な、超微粒子の導電性金属粉末を均一に分散させた導体ペースト、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 超微粒子導体ペーストは、導電性金属粉末を含む全固形分の粒径が1~300nmの超微粒子であり、導電性金属粉末の含有量が10~80重量%である。湿式還元法により溶剤中で導電性金属粉末の超微粒子を生成させ、その超微粒子を溶剤から完全に分離することなくビヒクルに混合分散させる。この超微粒子導体ペーストを用いて、厚さ1.0μm以下の薄い導体膜を形成でき、その薄い導体膜を内部導体とする小型で大容量の積層セラミック電子部品を提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性金属粉末を含む全固形分の粒径が1～300nmの超微粒子であり、且つ該導電性金属粉末の含有量が10～80重量%であることを特徴とする超微粒子導体ペースト。

【請求項2】前記超微粒子の導電性金属粉末がNi、Co、Fe、Cu、Pb、Ag、Au、Pt、W、Mo、Alの何れか一種、又はこれらの元素の合金であることを特徴とする、請求項1に記載の超微粒子導体ペースト。

【請求項3】湿式還元法により溶剤中で導電性金属粉末の超微粒子を生成させた後、得られた超微粒子を該溶剤から分離することなくビヒクルに混合分散させることを特徴とする超微粒子導体ペーストの製造方法。

【請求項4】請求項1又は請求項2の超微粒子導体ペーストを用いて形成された導体膜。

【請求項5】請求項1又は請求項2の超微粒子導体ペーストを用いて形成された導体膜を備える積層セラミック電子部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層セラミックコンデンサやセラミック多層基板の内部電極等の形成に用いられる導体ペーストに関し、特に厚さ1.0μm以下の薄い導体の形成に適した超微粒子導体ペーストに関する。

## 【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス分野においては、電子回路や抵抗、コンデンサ、ICパッケージ等の部品を製造するために、有機ビヒクル中に導電性粉末等を分散させた導体ペーストや抵抗ペーストなどが一般に使用されている。

【0003】これらの導体ペーストや抵抗ペーストは、金属、合金、金属酸化物等の導電性粉末を、必要に応じてガラス質結合剤やその他の添加剤と共に有機ビヒクルに均一に混合分散させたものであり、これを基板上に印刷等の方法で塗布した後、高温で焼成することによって導体被膜や抵抗体被膜を形成する。導体ペーストに用いられる導電性金属粉末としては、導電性、安定性、コストなどの面からAu、Ag、Pt、Pd等の貴金属や、Ni、Cu、Co、Fe、Al、Mo、Wなどの卑金属、又はこれらの合金等が使用されている。

【0004】また、積層セラミックコンデンサ(MLCC)等の積層セラミック電子部品の製造では、未焼成の誘電体層と導体ペースト層とを交互に複数積層し、高温で同時焼成することによって、誘電体層に挟まれた内部導体膜が形成される。現在のMLCCにおける誘電体層と内部導体膜の厚さは、誘電体層が2.0～3.0μm及び内部導体膜が約1.5μm程度まで薄くなっているとされている。

【0005】しかし最近では、電気製品、情報通信機器等の小型化及び高性能化に伴って、小型で大容量のMLCCが要請されている。小さな体積で大きな容量を達成するためには、誘電体の誘電率を上げる一方、できる限り誘電体層と内部導体膜を薄くし、且つ積層の数を多くすることが望ましい。そのため、誘電体層と内部導体膜の厚さを更に薄くする必要があり、それぞれ誘電体層で1.0μm以下及び内部導体膜で0.5μm以下の厚さを目標に開発が進められている。

## 10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】導体ペーストを用いて導体膜を形成する場合、一般的に、導電性金属粉末等の固形分の粒径が目標とする導体膜の膜厚の少なくとも1/3以下でないと、平坦で連続的な導体膜が形成できないとされている。しかしながら、現在の内部導体膜用の導体ペーストでは、金属粉末として粒径0.4～1.0μmの粒子を使用しているため、厚さ1.0μm以下の薄い導体膜の形成には向きである。

【0007】通常の導体ペーストの他に、金属有機化合物溶液を用いた導体膜の形成法も開発されているが、その溶液中の金属含有率が10重量%前後と低いために、厚さ0.2μm以下の薄膜しか作ることができない。このような薄膜は電気抵抗が大きくなるため、積層セラミックコンデンサ(MLCC)等の積層セラミック電子部品の内部導体膜としては使用できない。

【0008】また、特開平9-134891号公報には、アスペクト比の大きいコンタクトホールやビヤホールを有する半導体基板上に薄膜を形成するにあたって、粒径が0.001～0.1μmの金属粒子を有機溶剤に分散させた分散液を適用する方法が提案されている。しかしながら、この方法は、半導体基板以外への適用ができないうえ、0.5～1.0μm前後の厚さの導体膜の形成には向きであるなどの欠点があるため、積層セラミック電子部品の内部導体膜の形成には用いることができない。

【0009】また、従来から、金属粉末等の粒子は、溶液中で生成された後に溶液から取り出し、一旦乾燥してから使用され又は市販されているが、この過程で粒子の凝集が非常に発生しやすく、処理条件によっては粉末の強固な凝集を引き起す。特に粒径が0.2μm以下の超微粒子は非常に凝集しやすいので、ペースト化することは現実的には困難であるとされ、超微粒子を凝集させることなく均一に分散してペースト化する技術の開発が望まれている。

【0010】本発明は、このような従来の事情に鑑み、超微粒子を均一に分散させた導体ペースト、特に積層セラミックコンデンサやセラミック多層基板等の内部電極として必要な厚さ1.0μm以下の薄い導体膜の形成に適した超微粒子導体ペースト、及びその製造方法を提供することを目的とする。また、この超微粒子導体ペース

トを用いて形成した導体膜、並びに積層セラミック電子部品を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供する超微粒子導体ペーストは、導電性金属粉末を含む全固形分の粒径が1～300nmの超微粒子であり、且つ該導電性金属粉末の含有量が10～80重量%であることを特徴とする。

【0012】本発明の上記超微粒子導体ペーストの製造方法は、湿式還元法により溶剤中で導電性金属粉末の超微粒子を生成させた後、得られた超微粒子を該溶剤から分離することなくビヒクルに混合分散させることを特徴とする。

【0013】また、本発明は、上記超微粒子導体ペーストを用いて形成された導体膜、及び上記超微粒子導体ペーストを用いて形成された導体膜を備える積層セラミック電子部品を提供するものである。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明における導電性金属粉末は、単一の金属粉末の他、合金粉末や混合金属粉末も含むものであり、その成分はNi、Co、Fe、Cu、Pb、Pd、Ag、Au、Pt、W、Mo、Alの中から選ばれた1種又は2種以上の元素からなる。また、この導電性金属粉末は粒径1～300nmの超微粒子であり、粒径が300nmを越えると厚さ1.0μm以下の導体膜の形成が困難となる。

【0015】上記の金属超微粒子は、気相法又は液相法の何れの方法でも合成することができるが、粒径が0.3μmを越える巨大粒子の形成を抑えるために、粒度分布の広い気相法よりも湿式還元法による合成、例えばボリオール等の多価アルコールを用いる湿式還元法が望ましい。ボリオールによる湿式還元法は主に非晶質金属粒子の合成に適用されてきたが、結晶性の良い金属超微粒子を合成する場合には、水熱法で反応や結晶成長の速度を上げることができる。更に、マイクロ波、電場、磁場、超音波等をかけながら合成することも、生産効率を上げるのに有効である。この方法によれば、結晶性が良く、高密度で且つ高分散性の金属又は合金の超微粒子を得られ、粒径が均一であり且つそのコントロールも容易であるという利点がある。

【0016】湿式還元法においては、金属粉末の出発原料化合物として、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、磷酸塩、アンモニウム錯体、カルボン酸塩、金属アルコラート、樹脂酸塩等の1種又は2種以上の無機又は有機金属塩類が使用される。2種以上の金属塩を混合使用すれば、合金粉末や混合粉末を得ることができる。また、還元剤としては、ボリオール、ヒドラジン又はその塩類、ポリビニールピロリドン、還元糖、次亜磷酸塩等が使用される。

【0017】一方、ビヒクルを構成する成分には特に制限がなく、通常の厚膜ペーストのバインダーとして使用

される樹脂や溶媒を、ペーストの種類や用途に合わせて適宜調整すればよい。例えば、溶媒としては水、アルコール類、エステル類、アセトン、エーテル類、芳香族類、炭化水素類等の有機溶剤、又はこれらの混合溶剤が使用され、バインダーとなる樹脂はセルロース類、アクリル類、ポリビニールブチラール類などが使用される。ペーストを製造する際に上記金属超微粒子が容易に分散され、しかも貯蔵中における粒子の凝集や沈降を防ぎ、且つペーストの保存性を向上させるために、ビヒクルには表面活性剤や分散剤等を適宜添加することができる。

【0018】積層セラミックコンデンサ(MLCC)や多層セラミック基板の内部導体膜、或いは同時焼成用の外部導体膜等に使用する場合には、セラミック層と同時焼成を行う際に金属粉末の焼結開始がセラミックスに比べて早すぎると、焼結収縮挙動の不一致によりデラミネーションやクラックのような構造欠陥、基板の反り等が発生しやすい。これを防ぐために、超微粒子導体ペーストには、誘電体の超微粒子又はスラリー又は適切な酸化物超微粒子又は高温で酸化物を生成する化合物を、共剤として混入することができる。これにより金属超微粒子の焼結が抑制され、その焼結開始が遅れるので、デラミネーションやクラック等の積層構造欠陥を防止することができる。尚、共剤の粒径は金属超微粒子と同等又はそれより更に細かいものが好ましい。

【0019】本発明の超微粒子導体ペーストでは、上記超微粒子の導電性金属粉末を含めて全ての固形分の粒径が1～300nmであり、且つ超微粒子の導電性金属粉末の含有量を10～80重量%の範囲とする。固形分の粒径が300nmを越えると厚さ1.0μm以下の導体膜の形成が困難となり、また導電性金属粉末の含有量が10重量%未満では良好な導電性の導体膜が形成できず、逆に80重量%を越えるとペーストの印刷性が悪くなり、薄くて連続な塗膜の作成が難しいからである。

【0020】尚、本発明の超微粒子導体ペーストは、上記固形分の粒径と導電性金属粉末の含有量以外に、組成に対して特に制限はない。従って、必要に応じて、他の導電性粉末や共剤、ガラスフリット等の無機添加剤、分散剤、その他の有機添加剤を含有させてもよい。

【0021】本発明の超微粒子導体ペーストを調整するには、上記超微粒子からなる導電性金属粉末とビヒクル、及びその他の添加成分を、ペーストの種類や用途に合わせて通常の方法で分散混合すればよい。分散混合の仕方としては、ロール混練、攪拌混合、ディーズミル、ボールミル等の手段が使用される。これらの方によって分散混合する際に、最終的にペースト中の固形分の粒径を1～300nmの範囲に調整する。

【0022】特に好ましい超微粒子導体ペーストの調整方法として、湿式還元法により溶剤中で金属超微粒子を合成した後、溶剤から金属超微粒子を完全に分離することなく、金属超微粒子を溶剤と共にビヒクルに添加して

混合分散させる。この方法により、金属超微粒子が凝集を起こすことなく、均一に分散させることができる。実際には、蒸発、遠心分離、沪過、沈降等の手段によって大部分の溶剤を除去した後、残りの溶剤と金属超微粒子を、共剤や添加剤等と一緒にビヒクル中に混合する。湿式還元法に用いる溶剤は、金属超微粒子から完全に分離せずにビヒクルに混合してペースト化されるため、用いるビヒクルに応じて水や有機溶媒から適宜選択する。

【0023】本発明の超微粒子導体ペーストによる導体膜の形成は、ペーストの粘度等のレオロジー特性は上記成分の配合によって調節できるので、常法に従って塗布又は描画した後、焼成すればよい。例えば、通常の厚膜ペーストと同様に印刷等の方式で使用される一方、フィラーの固形分は超微粒子であるから薄膜の形成も可能であり、スプレー、ディップコーティング、スピンドルコーティング、あるいはマイクロディスペンサーによる直接描画も可能である。

【0024】このように本発明の超微粒子導体ペーストを用いることによって、厚さ1.0μm以下、更には0.5μm程度の薄い導体膜を欠陥なく容易に形成することができる。従って、この薄い導体膜を内部電極とする積層セラミック電子部品を製造することができ、特に小型で大容量の積層セラミックコンデンサ（MLCC）の開発及び生産に適している。

### 【0025】

#### 【実施例】実施例1

水酸化ニッケルとエチレングリコールを1:10の重量比で混合し、10時間還流させて、粒径が約20nmのNi超微粒子のゾルを合成した。続いて、このゾルを加熱してエチレングリコールを半分程度に濃縮させた後、予めエチルセルロースをターピネオールに溶かして作ったビヒクルに添加し、均一に攪拌混合することによって、金属含有量が50重量%及び樹脂含有量が3重量%の導体ペーストを作製した。

【0026】この導体ペーストは黒茶色を呈し、そのNi超微粒子の粒径は約20nmであり、常温では6ヶ月以上放置しても分離が見られなかった。また、この導体ペーストを用いて、スクリーン印刷によりアルミナ基板上にパターンを形成し、乾燥した後、水素を含む還元性雰囲気にて1000°Cで焼成することによって、銀色の金属光沢を持つ厚さが0.9μmの連続したニッケル導体膜が得られた。

#### 【0027】実施例2

硝酸金とポリビニールピロリドン（PVP）を1:10の重量比で無水エタノールに溶解させ、この混合溶液を12時間還流させることにより、粒径が約30nmのAu超微粒子のゾルを合成した。続いて、このゾルをエタノールで繰り返し洗浄した後、加熱してエタノールを半分程度に濃縮させた後、予めエチルセルロースをターピネオールに溶かして作ったビヒクルに添加し、均一に攪

拌混合することにより、金属含有量が50重量%及び樹脂含有量が3重量%の導体ペーストを作製した。

【0028】この導体ペーストはワインレッド色を呈し、そのAu超微粒子の粒径は約30nmであり、常温では6ヶ月以上放置しても分離は見られなかった。また、この導体ペーストを用いて、スクリーン印刷によりアルミナ基板上にパターンを形成し、乾燥した後、空気中にて1000°Cで焼成した結果、厚さが0.8μmの連続した金導体膜が得られた。

#### 【0029】実施例3

気相法により合成された平均粒径が0.1μmのPd超微粒子を用い、これを分散剤と共にターピネオールに添加し、超音波をかけながら攪拌して均一に分散させた。この分散液を、予めエチルセルロースをターピネオールに溶かして作ったビヒクル、共剤である粒径0.1μmのチタン酸バリウム超微粒子と共に、三本ロールで混練して、金属含有量が50重量%及び樹脂含有量が3重量%の導体ペーストを作製した。

【0030】この導体ペーストは黒色を呈し、そのPd超微粒子を含む全固形分の粒径は約300nm以下であった。この導体ペーストを用いて、スクリーン印刷によりアルミナ基板上にパターンを形成し、乾燥した後、空気中にて1200°Cで焼成した結果、厚さが1.0μmの連続したパラジウム導体膜が得られた。

#### 【0031】比較例1

市販されている平均粒径0.6μmのNi粉末と約10重量%の共剤の入った導体ペーストを、スクリーン印刷によりアルミナ基板上にウェット状態の厚さが1.0μmのパターンを形成し、乾燥した後、還元性雰囲気中にて1000°Cで焼成した結果、厚さが1.8μmの連続した銀色のニッケル導体膜が得られた。

【0032】更に、これとは別に、薄塗りしてウェット状態の厚さが5μmのパターンを形成して、上記と同様に乾燥及び焼成したところ、得られた導体膜は島状の不連続なものとなり、導電性は得られなかった。

#### 【0033】比較例2

上記実施例1と同様にして水酸化ニッケルとエチレングリコールからNi超微粒子のゾルを合成した後、溶剤を完全に脱除してNi乾燥粉末を得た。この乾燥粉末は黒茶色を呈した硬いケーキ状であり、電子顕微鏡で観察したところ各粒子が強固な凝集体を形成していた。これを粉碎してペースト化を試みたが、粒子が分散できず、ロール上でニッケルのフレークが多量に形成された。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明によれば、粒径1~300nmの超微粒子からなる導電性金属粉末を均一に混合分散させた超微粒子導体ペーストを提供することができ、特にポリオール法を含む湿式還元法により金属超微粒子を合成した後、溶剤を完全に分離せずにペースト化することによって、超微粒子を凝集させずに均一且つ安定に分散さ

せた超微粒子導体ペーストとすることができます。  
【0035】本発明の超微粒子導体ペーストは、全固形分の粒径が1～300nmの範囲に調整してあるので、厚さ1.0μm以下の導体膜の形成に適しており、特に

小型で大容量の積層セラミックコンデンサ（MLCC）等の積層セラミック電子部品の導体膜の形成に好適である。

---

**【手続補正書】**

【提出日】平成12年2月4日（2000. 2. 4）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 前記超微粒子の導電性金属粉末がNi、Co、Fe、Cu、Pb、Pd、Ag、Au、Pt、W、Mo、Alの何れか一種、又はこれらの元素の合金であることを特徴とする、請求項1に記載の超微粒子導体ペースト。